



حوزه معاونت پژوهشی و فناوری

گزارش پایانی طرح پژوهشی

با عنوان

اندازه گیری همزمان کبالت، نیکل و پالادیم با استفاده از
۱-۲-پیریدیل آزو)-۲-نفتول (PAN) در محیط مایسلی به روش
اسپکتروفتومتری و حداقل مربعات جزئی (PLS)

کد: ۲۲۰۱۳

دیماه ۱۳۸۳

مجری: منصور عرب چم جنگلی

عضو هیئت علمی دانشکده شیمی

این طرح با استفاده از اعتبارات پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شده است و
تاریخ های تصویب و خاتمه آن به ترتیب ۸۳/۴/۱۴ و ۸۳/۱۰/۲۷ می باشد.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول - مقدمه	۱
۱-۱-۱- تئوری	۱
۱-۱-۱-۱- کالیبراسیون	۲
۲-۱-۱- کالیبراسیون یک متغیره	۲
۳-۱-۱- کالیبراسیون چند متغیره	۳
۴-۱-۱- کالیبراسیون چند متغیره حداقل مربعات جزئی (PLS)	۶
۲-۱- اهمیت و کاربردها	۱۰
۱-۲-۱- نیکل	۱۰
۲-۲-۱- کبالت	۱۱
۳-۲-۱- پالادیم	۱۱
۳-۱- مروری بر کارهای انجام گرفته	۱۲
فصل دوم - بخش تجربی	۱۴
۱-۲- مقدمه	۱۴
۲-۲- محلولهای مورد استفاده و طرز تهیه آنها	۱۴
۳-۲- وسایل و دستگاههای لازم	۱۵
۴-۲- طیف جذبی	۱۶
۵-۲- بررسی و بهینه سازی متغیرهای موثر در حساسیت واکنش	۱۷
۱-۵-۲- انتخاب نوع سورفاکتانت (محیط مایسلی)	۱۸
۲-۵-۲- بررسی اثر pH	۱۸
۳-۵-۲- بررسی اثر غلظت ۱- (۲- پیریدیل آزو) -۲- نفتول (PAN)	۲۰
۴-۵-۲- اثر غلظت سورفاکتانت توین -۸۰	۲۱
۵-۵-۲- اثر قدرت یونی	۲۲
۶-۲- شرایط بهینه	۲۲
۷-۲- کالیبراسیون یک متغیره	۲۳
۸-۲- کالیبراسیون چند متغیره	۲۴
۱-۸-۲- طراحی آزمایش	۲۴
۲-۸-۲- رگرسیون (مدل سازی) حداقل مربعات جزئی	۲۷

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
۲-۸-۳- مدل سازی حداقل مربعات جزئی با بکارگیری روش تصحیح سیگنال ارتوگونال مستقیم	۲۸
۲-۹-۲- ارزیابی آماری مدل‌های ساخته شده	۳۰
۲-۱۰-۲- بررسی اثر مزاحمتها	۳۱
۲-۱۱-۲- کاربرد روش در آنالیز نمونه‌های حقیقی	۳۳
فصل سوم - بحث و نتیجه‌گیری	۳۵
۳-۱- سیستم شیمیایی مورد استفاده	۳۵
۳-۲- بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای تجربی	۳۶
۳-۳- کالیبراسیون (مدلسازی)	۳۸
۳-۴- ارزیابی آماری مدل‌های ساخته شده	۳۹
۳-۵- انتخاب‌گری روش	۳۹
۳-۶- کاربرد روش	۴۰
مراجع	۴۱

اندازه گیری همزمان کبالت، نیکل و پالادیم با استفاده از ۱- (۲-پیریدیل آزو)-۲- نفتول (PAN) در محیط مایسلی به روش اسپکتروفتومتری و حداقل مربعات جزئی (PLS)

چکیده:

در این پروژه یک روش اسپکتروفتومتری ساده و حساس برای اندازه گیری همزمان کبالت، نیکل و پالادیم ارائه شده است. روش بر اساس تشکیل کمپلکس کبالت، نیکل و پالادیم با ۱- (۲-پیریدیل آزو)-۲- نفتول در محیط مایسلی توین-۸۰ قرار دارد. تمام متغیرهای موثر بر حساسیت روش بررسی و بهینه گردید و در شرایط بهینه محدوده خطی برای اندازه گیری کبالت، نیکل و پالادیم به ترتیب برابر با ۱/۰-۱۰/۰، ۰/۵۰-۰/۵۰ و ۰/۰۵۰-۴/۰ میکروگرم بر میلی لیتر به دست آمد. ماتریس کالیبراسیون با اندازه گیری جذب ۲۱ محلول به صورت مخلوط سه تائی حاوی کبالت، نیکل و پالادیم با ترکیب غلظتی متفاوت، در ناحیه طیفی ۷۰۰-۵۲۰ نانومتر تهیه گردید. مدلسازی حداقل مربعات جزئی بر اساس تجزیه مقادیر مجرد برای کالیبراسیون داده های جذبی مورد استفاده قرار گرفت. روش تصحیح سیگنال اورتوگونال مستقیم برای پیش پردازش داده استفاده شد. توانائی مدل در پیش بینی غلظت با استفاده و بدون استفاده از پیش پردازش تصحیح سیگنال اورتوگونال مستقیم، از نظر آماری با یکدیگر مقایسه شدند. روش پیشنهادی با نتایج رضایتبخشی برای اندازه گیری کبالت، نیکل و پالادیم در نمونه های آب و آلیاژ بکار گرفته شد.

فصل اول

مقدمه

هدف از این طرح اندازه گیری همزمان نیکل، کبالت و پالادیم با استفاده از روش حداقل دربعات جزئی^۱ می باشد. لذا در ابتدا تئوری انواع روشهای کالیبراسیون آورده می شود و سپس مروری بر اهمیت، کاربردها و کارهای گزارش شده در زمینه اندازه گیری نیکل، کبالت و پالادیم می گردد. در انتها نتایج تجربی به دست آمده گزارش شده و در نهایت بحث و نتیجه گیری از داده های تجربی آورده خواهد شد.

۱-۱- تئوری

شیمیدانان تجزیه ای جهت دستیابی به نتایج قابل قبول در آشکار سازی و اندازه گیری، ناگزیر به استفاده از آمار و ریاضی در انتخاب روشهایی هستند که در آنها تاثیر نامطلوب عوامل مزاحم محدود شود و شرایط بهینه برای آزمایش فراهم گردد. کمومتریکس^۲ روشی برای استخراج اطلاعات مفید از داده های شیمیایی با استفاده از ریاضی و آمار می باشد. وجود رایانه در آزمایشگاهها، امکان جمع آوری داده های زیاد در محدوده وسیعی از مسائل و موضوعات مختلف را فراهم می کند. با وجود این توانایی، نمی توان از این داده ها اطلاعات زیادی کسب نمود. مگر اینکه با استفاده از کمومتریکس داده ها تعبیر شده و اطلاعات مفید از آنها استخراج گردد. کمومتریکس در زمینه های مختلف از جمله داده پردازی^۳، بهبود

1- Partial Least Square

2- Chemometrics

3- Data Processing

سیگنال به نوفه، کالیبراسیون چند متغیره^۱، بهینه سازی، الگوشناسی و استفاده از هوش مصنوعی کاربرد دارد [۱].

۱-۱-۱ کالیبراسیون

در شیمی تجزیه کالیبراسیون فرآیندی است که پاسخ (سیگنال) را به خاصیت آنالیت مورد نظر (معمولا غلظت آن) بصورت یک رابطه ریاضی مربوط می سازد. پیچیدگی آنالیز نمونه های حقیقی مانند مواد بیولوژیکی و دارویی، توسعه روزافزون در دستگاهوری و استفاده از کمومتریکس توسعه روشهای مختلف کالیبراسیون را موجب شده است. این روشهای جدید در گسترده تر نمودن تکنیکهای تجزیه ای (به ویژه آنهاییکه دارای طبیعت اسپکتروسکوپی هستند) جهت حل مسائل مشکلی که روز به روز بر تعداد آنها افزوده می شود کمک شایانی نموده است [۲].

هر فرآیند کالیبراسیون به دو مرحله مجزای کالیبراسیون (مدل سازی^۲) و پیش بینی^۳ تقسیم بندی می شود. در مرحله کالیبراسیون، در چند غلظت معلوم از محلولهای استاندارد آنالیت (متغیر مستقل X)، پاسخ (متغیر وابسته Y) اندازه گیری می شود. سپس مدلی از Y بر حسب X یا X بر حسب Y ساخته می شود. در مرحله پیش بینی، مدل ساخته شده مورد ارزیابی قرار گرفته و در صورت نیاز تغییراتی در آن ایجاد می شود. با اندازه گیری Y برای نمونه مجهول، غلظت آنالیت در آن بر اساس مدل انتخابی تعیین می گردد.

۱-۱-۲ کالیبراسیون یک متغیره^۴ [۳]

در کالیبراسیون یک متغیره، تنها یک متغیر وابسته و یک متغیر مستقل وجود دارد. بهترین نمونه آن استفاده از قانون بیر در اندازه گیری غلظت گونه ها به روش اسپکتروفتومتری جذب مولکولی است. در ساده ترین حالت رابطه زیر برقرار است:

$$y = b_0 + b_1x + e \quad (1-1)$$

-
- 1- Multivariate Calibration
 - 2- Modeling
 - 3- Prediction
 - 4- Univariate Calibration

ضرایب b_0 و b_1 را می توان از روش رگرسیون حداقل مربعات محاسبه نمود. به مدل فوق مدل کلاسیک گفته می شود و خطای کالیبراسیون (e)، به خطا در اندازه گیری پاسخ نسبت داده می شود. در مدل دیگری که به آن مدل معکوس گفته می شود، فرض می گردد که اندازه گیری دستگاهی دقیق بوده و خطای کالیبراسیون مربوط به خطا در تهیه محلولهای استاندارد است. مدل معکوس به صورت زیر نوشته می شود :

$$x = b_0 + b_1 y + e \quad (2-1)$$

روشهای یک متغیره در صورتیکه نمونه بسیار ساده بوده و عاری از هر گونه مزاحمت باشد مورد استفاده قرار می گیرند. بنابراین استفاده از کالیبراسیون یک متغیره نیازمند انتخاب روشهایی با گزینش پذیری بالا می باشد. همچنین جهت اعمال این روشها باید از سیستم مورد آنالیز شناخت کافی داشت. در صورت وجود روشهای گزینش پذیر (همانند روشهای مختلف اسپکتروسکوپی اتمی)، روشهایی که به راحتی آنالیت را از مزاحمتها جدا کنند (همانند روشهای کرماتوگرافی)، یا روشهایی که سیگنال آنالیت را از سیگنالهای دیگر جدا نمایند (همانند اسپکتروسکوپی مشتقی [۵۴] و روشهای مختلف الکتروشیمیایی [۷۶]) می توان کالیبراسیون یک متغیره را با موفقیت بکار برد.

۳-۱-۱ کالیبراسیون چند متغیره [۳ و ۲]

در صورت عدم وجود روشهای گزینش پذیر، با استفاده از کالیبراسیون چند متغیره می توان یک گونه را در حضور گونه های مزاحم یا چند آنالیت را در کنار یکدیگر و بدون جداسازی آنالیز کرد. در اصول، اندازه گیری اسپکتروفتومتری چند گونه در مخلوط بر پایه اندازه گیری جذب در چندین طول موج انتخابی (حداقل برابر تعداد گونه ها و در طول موجهای مناسب)، طبق قانون بیر قرار دارد [۸]. اگر هدف اندازه گیری p گونه در m طول موج باشد و n محلول استاندارد از مخلوط گونه ها وجود داشته باشد، قانون بیر بصورت زیر نوشته می شود :

$$R = CS + E \quad (3-2)$$

در رابطه فوق R یک ماتریس $n \times m$ از داده های جذبی می باشد. n تعداد ردیفهای R (تعداد محلولهای استاندارد) و m تعداد ستونهای R (تعداد طول موجها) می باشد. C یک ماتریس $n \times p$ از غلظت گونه

هاست. S ماتریس کالیبراسیون است که شامل جذب مولار برای p گونه (ستونها) در m طول موج (ردیفها) است. اگر جذب مولار برای گونه ها معلوم باشد با اندازه گیری جذب برای نمونه مجهول می توان با غلظت نمونه مجهول را محاسبه نمود.

$$\hat{C}_{un} = rS^{-1} \quad (4-1)$$

$$\hat{C}_{un} = r(S^T S)^{-1} \quad (5-1)$$

در روابط فوق r بردار جذب برای نمونه مجهول است. علامت $((\hat{\quad}))$ در بالای بردارها یا ماتریسها نشان می دهد که آن کمیت از طریق مدل پیش بینی شده است. اگر $p = m$ باشد، از رابطه (4-1) و اگر $m > p$ باشد از رابطه (5-1) استفاده می شود. اما باید دقت نمود که در تمام موارد تعداد محلولهای استاندارد (n) بیشتر از تعداد گونه ها (p) باشد.

معمولاً در روشهای اسپکتروفتومتری، جذب های مولار معلوم نیستند و بوسیله تکنیکهای کالیبراسیون مناسبی محاسبه می شوند. در روش کالیبراسیون حداقل مربعات کلاسیک¹ [9] ماتریس S از طریق رابطه زیر محاسبه می شود.

$$\hat{S} = (C^T C)^{-1} C R \quad (6-1)$$

در صورتی می توان از این رابطه استفاده کرد که غلظت تمام گونه هایی که روی جذب تأثیر دارند (آنالیت و گونه های مزاحم)، معلوم بوده و در مدل کالیبراسیون در نظر گرفته شوند. این روش محدودیتی در تعداد طول موجهای انتخابی ندارد و یک روش تمام طیف است.

در روش دیگری که حداقل مربعات معکوس² [10] نام دارد، از عکس قانون بیر استفاده شده و برای هر گونه یک کالیبراسیون مجزا انجام می شود:

$$c = R S \quad (7-1)$$

c بردار غلظت یک گونه در مخلوط و R طیف جذبی مخلوط است. حل حداقل مربعات برای S به صورت زیر است:

$$\hat{S} = (R^T R)^{-1} R c \quad (8-1)$$

1- Classical Least Squares

2- Inverse Least Squares

چون ستونهای R همبسته^۱ هستند، اگر تعداد طول موجها از تعداد محلولهای استاندارد بیشتر باشد معکوس نمودن ماتریس $R^T R$ امکان پذیر نیست. در این روش برای هر گونه کالیبراسیون جداگانه صورت می گیرد. بنابراین تنها دانستن غلظت گونه (های) مورد نظر در مخلوط کافی است و شناسایی سایر گونه ها لازم نیست. اما بدلیل عدم استفاده از طول موجهای زیاد، دقت این روش نسبت به روش حداقل مربعات کلاسیک کمتر است.

آنالیز جز اصلی^۲ (PCA) و آنالیز فاکتور^۳ (FA) روشهای آماری هستند که می توانند یک ماتریس داده با ابعاد بزرگ را به ماتریسهایی با ابعاد کوچکتر تبدیل کنند [۱۱-۱۳]. داده های شیمیایی حاوی منابع زیادی از تغییرات هستند. این تغییرات نه تنها مربوط به تغییر در ترکیب نمونه هاست، بلکه تغییراتی ناشی از تغییر تدریجی در سیستم اندازه گیری و نوفه هم حضور دارند. PCA و FA این منابع تغییرات را از یکدیگر جدا کرده و داده ها را بصورت یک ترکیب خطی از مشاهدات نشان می دهند. در نتیجه پیچیدگی داده های زیاد کاهش یافته و مسائل تجزیه ای آسان می شوند. در حالیکه PCA جهت تفسیر تغییرات بین یک گروه مشابه از بردارها بکار می رود. در شیمی این دو روش هم ارز روشهای آنالیز داده ها همانند تجزیه بردار ویژه^۴ و تجزیه مقدار مجرد^۵ (SVD) می باشند [۱۴].

تکنیک PCA، ماتریس داده ها (ماتریس R با ابعاد $(n \times m)$) را به دو ماتریس T و P به صورت زیر تجزیه می کند:

$$R = TP + E \quad (9-1)$$

P یک ماتریس $f \times m$ است که به آن ماتریس بارگیری^۶ و به ردیفهای آن بردارهای بارگیری گفته می شود. T یک ماتریس $n \times f$ است و به آن ماتریس امتیاز^۷ گفته می شود و f تعداد اجزا اصلی می باشد. ردیفهای P بردارهای ویژه ماتریس کوواریانس $R^T R$ بوده و نسبت به هم متعامد هستند. به مقدار ویژه این بردارها جز اصلی گفته می شود. ستونهای T متناسب با بردارهای ویژه بوده و نسبت به هم متعامد

1- Correlated
 2- Principle Component Analysis
 3- Factor Analysis
 4- Eigen Vector Analysis
 5- Singular Value Decomposition
 6- Loading
 7- Score

هستند. در حقیقت عناصر P ترکیبات خطی مختلف از داده های اولیه هستند. بردار ویژه اول p حاوی بیشترین تغییرات موجود در R است و بردارهای ویژه بعدی به ترتیب شامل تغییرات کمتری هستند. وقتی PCA انجام می شود انتظار این است که چند بردار اولیه دارای بیشترین تغییرات مربوط به داده های اولیه بوده و سایر بردارها حاوی نوفه باشند، بنابراین در PCA ضمن کاهش ابعاد ماتریس، نوفه دور ریخته خواهد شد. روشهای مختلفی برای محاسبه فاکتورهای PAC وجود دارد که عمده ترین آنها روش NIPALS است [۱۵].

روش دیگر کالیبراسیون چند متغیره، رگرسیون جزء اصلی (PCR) [۱۵ و ۱۶] است. در این روش از ترکیب PCA و حداقل مربعات معکوس استفاده می شود. در مرحله کالیبراسیون به جای ماتریس R از ماتریس امتیاز R یعنی T استفاده می شود. ابتدا با استفاده از PCA ماتریس R به دو ماتریس P و T تجزیه شده و سپس مدل حداقل مربعات معکوس بصورت زیر ساخته می شود:

$$c = TS + E \quad (10-1)$$

$$\hat{S} = (T^T T)^{-1} T^T c \quad (11-1)$$

در PCR ضمن دور ریخته شدن نوفه، بدلیل متعامد بودن ستونهای T نسبت به هم مشکل معکوس نبودن ماتریس $T^T T$ وجود نخواهد داشت. بنابراین PCR یک روش تمام طیف است. اگر از تمام بردارهای ویژه برای محاسبه P و T استفاده شود، PCR جوابی شبیه حداقل مربعات معکوس خواهد داد. در PCR، در مرحله محاسبه P و T اطلاعات موجود در ماتریس غلظت (C) در نظر گرفته نمی شود و هیچ نوع همبستگی بین C و T وجود ندارد و این یکی از معایب PCR است. همچنین در محاسبه تعداد فاکتورها ممکن است یک سری اطلاعات مفید حذف شده یا مقداری نوفه در داده های باقی بماند.

۱-۴-۱ کالیبراسیون چند متغیره حداقل مربعات جزئی (PLS)

برای برطرف کردن اشکال های روش PCR، روش PLS در سال ۱۹۷۰ توسط ولد ابداع شد [۱۷]. این مدل ابتدا برای استفاده در علوم اجتماعی توسعه یافت و حدود سالهای ۱۹۷۹ و ۱۹۸۰ وارد شیمی گردید. هم اکنون این روش توسعه فراوان یافته و از قویترین روشهای کالیبراسیون چند متغیره است.

در PLS بطور همزمان روی R و C عمل PCA صورت گرفته و هر دو به ماتریس های بارگیری و امتیاز تجزیه می شوند. دیدگاه PLS شبیه PCA می باشد اما فاکتورها طوری انتخاب می شوند که همانند تغییرات R ، تغییرات C را هم در نظر بگیرند. این عمل با استفاده از داده های C برای محاسبه فاکتورهای R و استفاده از داده های R برای محاسبه فاکتورهای C صورت می گیرد. مدل های حاصل از تکنیک PLS بصورت زیر نوشته می شوند :

$$R = TP + E \quad (11-1)$$

$$C = UQ + F \quad (12-2)$$

U و T ماتریسهای امتیاز R, C بوده و Q و P ماتریسهای بارگیری C و R هستند. ماتریسهای F و E به ترتیب خطاهای مربوط به مدل سازی C و R با استفاده از PLS می باشند. در یک حالت ایده آل منابع تغییرات در R هم ارز با منابع تغییرات در C هستند. اما در حالت های حقیقی، R طوری تغییر می کند که با تغییرات C همبسته نیست. در نتیجه $u \neq t$ می باشد و رابطه زیر بین آنها برقرار است.

$$u = bt + \epsilon \quad (13-1)$$

به b رابطه داخلی بین U و T گفته می شود. به طور کلی PLS به دو دسته PLS_1 و PLS_2 تقسیم بندی می شود. در PLS_1 همانند حداقل مربعات معکوس، برای هر گونه یک کالیبراسیون مجزا انجام می شود. در PLS_2 برای تمام گونه ها یک مدل کالیبراسیون ساخته می شود. PLS_1 بیشتر جنبه های کمی دارد و در آنالیز نمونه های حقیقی ترجیح داده می شود، در حالیکه PLS_2 بیشتر برای مقاصد الگوشناسی، دسته بندی، و کنترل کیفیت مورد استفاده قرار می گیرد.

الگوریتمهای مختلفی جهت محاسبه فاکتورهای PLS ارائه شده است و هم اکنون نرم افزارهای مختلفی از PLS وجود دارند که توانایی محاسبه فاکتورهای PLS را دارند. در سال ۱۹۸۷، لوربر و کوالسکی روش جدیدی جهت ساخت مدل PLS گزارش کردند [۱۸] که بر پایه تجزیه مقدار مجرد (SVD) قرار دارد. در این قسمت خلاصه ای از چگونگی ساخت مدل PLS بدین روش شرح داده می شود.

حل معادله ۱-۳ برای C به صورت زیر می باشد:

در گزارش کوالسکی و لوربر با استفاده از SVD، یک ماتریس \hat{R} برای مدل PLS محاسبه شده است که نسبت به ماتریس R اولیه حاوی خطای کمتری بود. و از روی آن R^+ را محاسبه نمودند. در این روش ابتدا ماتریسهای امتیاز (T) و بارگیری (P) تحت یک فرآیند غیر تکراری برای مدل محاسبه شده و رابطه زیر نوشته شد.

$$R = TQP^T \quad (20-1)$$

چون ستونهای T و P راست هنجار هستند می توان Q را از رابطه زیر محاسبه نمود :

$$Q = T^T R P \quad (21-1)$$

با استفاده از SVD، ماتریس Q به سه ماتریس U_q, S_q, V_q تجزیه می شود :

$$Q = U_q S_q V_q^T \quad (22-1)$$

با قرار دادن معادله ۲۲-۱ در ۲۰-۱، R از طریق رابطه زیر محاسبه می شود :

$$\hat{R} = T U_q S_q V_q^T P^T \quad (23-1)$$

در رابطه فوق \hat{R} یک تقریب PLS از R اولیه بوده و همانند این است که ماتریس \hat{R} به سه ماتریس U_R, S_R, V_R تجزیه شده باشد بطوریکه $U_R = T U_q, S_R = S_q, V_R = V_q P$. بنابراین با توجه به معادله ۱۹-۱ می توان R^+ را چنین محاسبه نمود :

$$\hat{R}^+ = P V_q S_q^{-1} (T U_q)^T \quad (24-1)$$

با قرار دادن این رابطه در رابطه ۱۷-۱، غلظت گونه مجهول محاسبه می شود.

یک مسئله بحرانی در PLS یافتن تعداد فاکتورهای بهینه (f) برای مدل است. محاسبه فاکتورها در PLS یک فرآیند تکراری است. در هر مرحله ابتدا برای T و P یک بردار محاسبه شده و غلظت گونه مجهول بوسیله مدل تعیین می شود. پس از یافتن مجموع مربعات خطا^۱ (PRESS). با محاسبه بردارهای دیگری برای T و P فرایند فوق تکرار می شود. تعداد فاکتورهایی که کمترین PRESS را حاصل نمایند بعنوان تعداد فاکتور بهینه در نظر گرفته می شود.

برای یافتن تعداد فاکتورهای بهینه از روش ارزیابی تقاطعی استفاده می شود. در این روش یک سری محلول استاندارد برای مدل سازی وجود دارد. اگر n محلول وجود داشته باشد، ابتدا روی $n-1$ نمونه مدل سازی انجام شده و غلظت نمونه m بوسیله این مدل تعیین می شود و مقدار PRESS از طریق رابطه زیر محاسبه می شود :

$$PRESS = \sum_{i=1}^m (c_i - \hat{c}_i)^2 / m \quad (25-1)$$

همین مراحل برای $n-1$ محلول دیگر انجام می شود.

در یک روش دیگر دو سری محلول جداگانه برای کالیبراسیون و پیش بینی وجود دارد. ابتدا از روی نمونه های کالیبراسیون، مدل سازی انجام شده و سپس غلظت نمونه های پیش بینی بوسیله مدل تعیین می شود. در این مورد در رابطه (۲۵-۱) m برابر تعداد نمونه های سری پیش بینی است.

۲-۱- اهمیت و کاربردها

۱-۲-۱- نیکل

فلز نیکل از دو هزار سال پیش توسط چینی ها شناخته شده بود اما در سال ۱۷۵۱ بصورت یک فلز خالص جداسازی گردید و نیکل نامیده شد. نیکل بیست و هشتمین عنصر جدول تناوبی و جزء عناصر ردیف اول واسطه است و برای آن پنج ایزوتوپ طبیعی گزارش شده است. این در میان فلزات واسطه از نظر فراوانی هفتمین عنصر می باشد. مهمترین معادن آن لاتریت و سولفید هستند که معمولاً با کبالت و مس همراه بوده و در کوبا، کانادا و آفریقای جنوبی یافت می شوند.

فلز نیکل نقطه ذوب و جوش بالائی دارد و از فلزات فرومغناطیس می باشد. نیکل خالص (با ۹۹/۶ درصد خلوص که حاوی مقدار کمی کبالت است) به عنوان آند در آبکاری، وسایل مقاوم به زنگ زدگی، وسایل انتقال حرارت در قسمت های مختلف وسایل الکترونیکی، اسپلاتورهای مغناطیسی و ضرب سکه ها مورد استفاده قرار می گیرد. همچنین نیکل به عنوان کاتالیزور در بسیاری از واکنش های شیمیائی کاربرد دارد. آلیاژهای مختلفی از نیکل وجود دارد که مصارف گوناگونی دارند. افزایش نیکل به آلیاژها سختی آنها را افزایش داده و نقطه جوش آنها را بالا می برد. برخی از مهمترین کاربردهای آلیاژهای نیکل

عبارتنداز استفاده در ماشین آلات سنگین، وسایل ارتباطات، دستگاههای الکتریکی خودروها، ظروف آشپزی، ضرب سکه، قطعات توربینهای گاز و موتورهای جت.

۱-۲-۲- کبالت

کبالت در سال ۱۷۸۰ به عنوان یک عنصر جدید شناسائی شد. بیش از ۲۰۰ سنگ معدن کبالت تا کنون شناخته شده اند اما کانیهای آرسنید و سولفید آن دارای فراوانی و اهمیت بیشتری هستند. همراه با سنگهای معدنی کبالت مقدار زیادی ترکیبات سرب، مس و نیکل نیز وجود دارند. منابع عمده کبالت در آفریقا و کانادا و به میزان کمتر در استرالیا و روسیه می باشد.

کبالت عنصر بیست و هفتم جدول تناوبی می باشد و دارای نقطه ذوب ۴۹۵ و نقطه جوش ۲۸۷۰ درجه سانتیگراد است. کبالت در زیر دمای کوری خود (۱۱۵۰ درجه سانتیگراد) فرو مغناطیس می باشد. کبالت یکی از اجزاء آلیاژهای است که ویژگی سختی، مقاومت حرارتی و خواص مغناطیسی دارند. ترکیبات کبالت به عنوان کاتالیزور هیدروژندار کردن ناهمگن و همچنین به عنوان افزودنی در شیشه ها و سرامیکها برای ایجاد رنگ آبی استفاده می شود. از آلیاژهای فولادی کبالت در ساختمان ابزارهای برش و پره های توربین استفاده می شود. از ترکیبات بیولوژیکی کبالت می توان ویتامین B۱۲ را نام برد که از کم خونی جلوگیری کرده و دارای اثرات کاتالیزوری بسیاری است.

۱-۲-۳- پالادیم

پالادیم فلزی خاکستری با نقطه ذوب ۱۵۵۵ درجه سانتیگراد است که در سال ۱۸۰۳ کشف شد. از ویژگیهای مهم پالادیم توان حل کردن هیدروژن به میزان هزار برابر وزن خود است که بیش از دیگر فلزات دسته پلاتین می باشد. این عنصر به صورت ناخالصی در سنگهای معدنی مس و نیکل یافت می شود. معادن غنی آن در آفریقای جنوبی، روسیه (کوههای اورال) و کانادا وجود دارد که در آنها پالادیم به صورت سولفید و آرسنید می باشد.

عمده مصارف پالادیم در کاتالیزورهاست. بعنوان مثال در هیدروژندار کردن، هیدروژن زدائی همچنین در فرایند تولید نیتریک اسید از آمونیاک، تبدیلات نفتی و همچنین در آگزوز اتومبیلها جهت

زودن اکسیدهای ازت و کربن منواکسید استفاده می شود. پالادیم در صنایع مکانیک و الکترونیک نیز کاربردهای متعددی یافته است. کاربردهائی مانند استفاده در ظروف مقاوم در برابر خوردگی شیمیائی و قطعات مکانیکی مقاوم در برابر پیچش و مقاوم در مقابل عمل تبخیر در رله ها که هنگام برقراری جریان الکتریکی در محل اتصالات جرقه های بزرگ رخ می دهد.

۱-۳- مروری بر کارهای انجام گرفته

با توجه به اینکه گزارشهای زیادی در مورد اندازه گیری نیکل، کبالت و پالادیم بصورت تنها یا مخلوطهای دو جزئی وجود دارد لذا از ذکر این گزارشها در اینجا خودداری شده و فقط روشهایی که در آنها از لیگاند ۱-(۲-پیریدیل آزو)-۲-نفتول^۱ استفاده شده و محدود روشهای ارائه شده برای اندازه گیری همزمان این سه عنصر اشاره میگرد:

در سال ۲۰۰۳ یک روش اسپکتروفتومتری مشتق اول و دوم برای اندازه گیری همزمان پالادیم و کبالت با استفاده از ۱-(۲-پیریدیل آزو)-۲-نفتول در محیط مایسلی سدیم دو دسیل سولفات ارائه شده است. این روش قادر است این دو عنصر را با نسبت کبالت به پالادیم ۵:۱ تا ۱۰:۱ اندازه گیری نماید. مس(II) در این روش بالقوه مزاحم است [۱۹].

در سال ۲۰۰۴ یک روش افزایش استاندارد نقطه^۲-H برای اندازه گیری کبالت و نیکل گزارش شده است. این روش بر اساس تشکیل کمپلکس کبالت و نیکل با ۱-(۲-پیریدیل آزو)-۲-نفتول در محیط قلیائی قرار دارد. در این روش با استفاده از EDTA مزاحمت یونهای دیگر تا حدودی بر طرف شده است [۲۰].

در سال ۲۰۰۴ یک روش افزایش استاندارد نقطه^۲-H برای اندازه گیری کبالت و پالادیم ارائه شده است. این روش بر اساس تشکیل کمپلکس کبالت و پالادیم با ۱-(۲-پیریدیل آزو)-۲-نفتول می باشد. با این روش می توان این دو عنصر را با نسبت کبالت به پالادیم ۵:۱ تا ۳۰:۱ اندازه گیری کرد. [۲۱].

1- 1-(2- pyridylazo)-2- Naphtol
2- H-Point Standard Addition Method

در سال ۱۹۹۸ یک روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله ای و اسپکتروفوتومتری UV-VIS برای اندازه گیری این سه عنصر ارائه شده است. در این روش از حلال آلی متیل ایزو بوتیل (MIBK) حاوی ۲-بنزوئیل پیریدین-۲-پیریدیل هیدرازون برای استخراج یونهای مورد نظر از محیط آبی دارای یونهای تیوسیانات استفاده شده است [۲۲]

در سال ۱۹۹۶ یک روش ولتامتری عریانسازی کاتدی^۱ برای اندازه گیری یونهای Ni(II), Co(II), Pd(II) و Hg(II) گزارش شده است. در این روش از الکتروود خمیر کربن حاوی لیگاند دی متیل گلی اکسیم استفاده شده است و قادر است این یونها را تا غلظت 10^{-8} مولار تعیین مقدار نماید. [۲۳]. همانگونه که مشاهده می شود تنها دو روش برای اندازه گیری همزمان کبالت، نیکل و پالادیم گزارش شده است [۲۳ و ۲۲]. این روشها بعلت استفاده از حلالهای آلی مخرب محیط زیست هستند و یا نیاز به استفاده از ابزارها و دستگاههای گرانبه دارند.

در این پژوهش یک روش اسپکتروفوتومتری حساس و ساده براساس واکنش تشکیل کمپلکس بین یونهای Ni(II)، Co(II) و Pd(II) با لیگاند ۱-(۲-پیریدیل آزو)-۲-نفتول (PAN) در محیط مایسلی برای اندازه گیری یونهای مذکور ارائه می شود. تفکیک یونهای یاد شده در مخلوط آنها با استفاده از روش حداقل مربعات جزئی (PLS) انجام می گیرد. لیگاند مذکور یک لیگاند ساده می باشد که به طور تجارتي در دسترس است.

فصل دوم

بخش تجربی

۲-۱- مقدمه

با توجه به اهمیت و کاربردهای کبالت، نیکل و پالادیم که در فصل قبل به آنها اشاره گردید، در این فصل یک روش اسپکتروفتومتری برای اندازه‌گیری همزمان سه عنصر نیکل، کبالت و پالادیم ارائه شده است. از روش حداقل مربعات جزئی (PLS) برای انجام کالیبراسیون چند متغیره استفاده شده و روش تصحیح سیگنال ارتوگونال مستقیم^۱ (DOSC) بعنوان یک فرآیند پیش پردازش داده‌ها مورد استفاده قرار گرفته است.

۲-۲- محلولهای مورد استفاده و طرز تهیه آنها

در تهیه تمام محلولها از آب دوبار تقطیر شده و مواد شیمیایی با خلوص تجزیه‌ای مورد استفاده قرار گرفته است.

محلول ۱- (۲- پیریدیل آزو)-۲- نفتول (PAN) با غلظت ۰/۰۵۰ درصد وزنی- وزنی از انحلال ۰/۰۵۰ گرم از معرف ۱- (۲- پیریدیل آزو)-۲- نفتول (مرک^۲) در اتانول خالص و سپس رقیق‌سازی تا خط نشانه در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه شد.

محلول نیکل (II) با غلظت ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، از انحلال مقدار لازم از نمک کلرید نیکل (مرک) در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتر تهیه شده و سپس استاندارد گردید [۲۴].

1- Direct Orthogonal Signal Correction

2- Merck

محللول استاندارد ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر پالادیم (II)، از انحلال ۰/۱۶۶۶ گرم از نمک کلرید پالادیم (II) (فولکا^۱) در حجم ۱۰ میلی لیتر حاوی ۲ میلی لیتر هیدروکلریک غلیظ و سپس رقیق سازی با آب مقطر در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتر تهیه شده و این محللول به روش وزن سنجی با استفاده از دی متیل گلی اکسیم استاندارد گردید [۲۵].

محللول ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر از کبالت (II) از انحلال وزن لازم از $CuCl_2 \cdot 6H_2O$ (مرک) در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شده و محللول حاصله استاندارد گردید [۲۴]. محللولهای رقیق تر نیکل (II)، کبالت (II) و پالادیم (II)، روزانه از رقیق سازی متوالی محللولهای فوق تهیه می شدند. محللول ۳/۰ درصد حجمی- حجمی توین-۸۰^۲ از انحلال ۳/۰ میلی لیتر از معرف مورد نظر بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه گردید.

محللول بافر $pH = 5.0$ از اختلاط محللولهای ۰/۲۰ مولار استیک اسید و سدیم استات و تنظیم pH محللول به کمک pH -متر تهیه شد.

۳-۲- وسایل و دستگاههای لازم

برای ثبت طیفهای محللولها در ناحیه مرئی و ماوراء بنفش از یک اسپکتروفوتومتر شیمادزو^۳ (مدل UV-240) مجهز به سل کوارتزی ۱/۰ سانتی متری استفاده گردید.

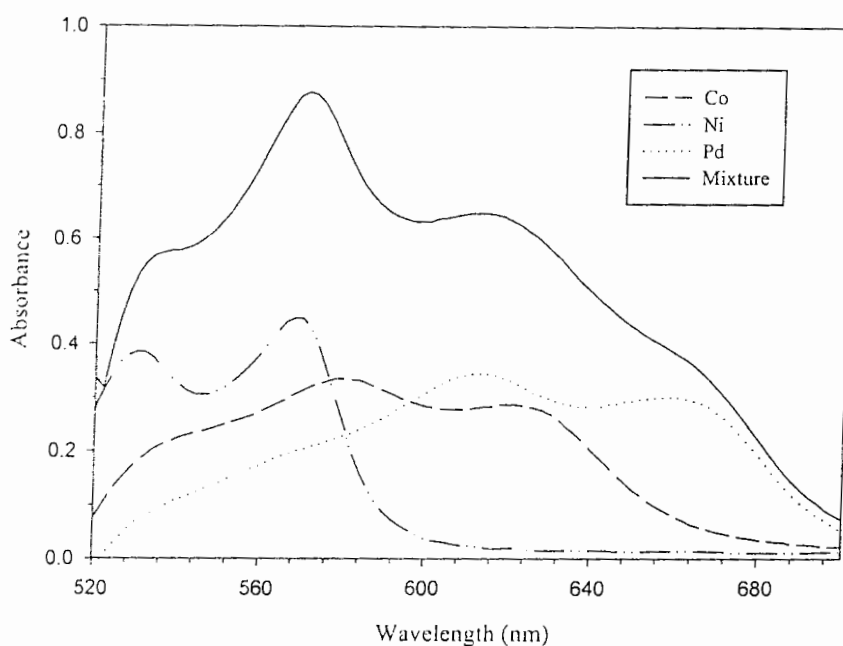
برای اندازه گیریهای pH از دستگاه pH -متر (مترام^۴، مدل ۶۹۱) مجهز به یک الکتروود غشاء شیشه ترکیبی استفاده شد.

کلیه برنامه های کامپیوتری مورد استفاده در این پروژه در نرم افزار MATLAB 5.3 نوشته شدند و با استفاده از کامپیوتر پنتیوم ۲۶۶ با سیستم عامل ویندوز- ۹۸ اجرا گردیدند.

1- Fluka
2- Tween-80
3- Shimadzu
4- Metrohm

۲-۴- طیف جذبی

جزئیات طیفی کمپلکسهای نیکل (II)، کبالت (II) و پالادیم (II) با لیگاند ۱- (۲- پریدیل آزو)-۲- نفتول (PAN) در محیط مایسلی توین- ۸۰ در شکل (۱-۲) نشان داده شده است. همانگونه که در شکل



شکل (۱-۲): طیف جذبی کمپلکسهای کبالت، نیکل و پالادیم با PAN. شرایط: pH= ۵/۰، توین-۸۰ با غلظت ۰/۲۰ درصد حجمی- حجمی، PAR با غلظت ۰/۱۰ درصد وزنی- حجمی، EDTA با غلظت ۰/۰۰۱ مولار و کبالت، نیکل و پالادیم به ترتیب با غلظتهای ۰/۱۰، ۰/۵۰ و ۴/۰ میکروگرم بر میلی لیتر.

(۱-۲) مشاهده می شود، کمپلکس Co-PAN دارای یک ماکزیمم جذبی در طول موج ۵۷۵ نانومتر و یک شانه جذبی^۱ در ناحیه ۶۱۵ نانومتر می باشد. کمپلکس Ni-PAN دارای دو ماکزیمم جذبی در طول موجهای ۵۶۹ و ۵۳۰ نانومتر می باشد در حالی که کمپلکس Pd-PAN یک ماکزیمم جذبی در طول موج ۶۱۵ نانومتر و یک شانه جذبی در طول موج ۶۶۰ نانومتر نشان می دهد. بررسی نتایج نشان داد که پیکهای

1- Shoulder

جذبی موجود در طول موجهای ۵۶۹، ۵۷۵ و ۶۱۵ نانومتر به ترتیب با غلظت یونهای نیکل (II). کبالت (II) و پالادیم (II) متناسب می‌باشند. بنابراین در بهینه‌سازی متغیرهای تجربی موثر بر حساسیت روش و استخراج منحنی‌های درجه بندی هر کدام از یونها از مقدار جذب محلول در طول موجهای ذکر شده، به عنوان سیگنال تجزیه استفاده گردید.

۲-۵- بررسی و بهینه‌سازی متغیرهای موثر در حساسیت واکنش

به منظور فراهم نمودن بهترین حساسیت و در نتیجه بهترین حد تشخیص، متغیرهای موثر بر میزان جذب کمپلکسهای نیکل (II)، کبالت (II) و پالادیم (II) با PAN در طول موجهای ذکر شده در بخش (۲-۴) مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شدند. در بررسی متغیرهای موثر، از روش بهینه‌سازی یک متغیر در یک زمان^۱ استفاده گردید. در این روش همه متغیرها ثابت در نظر گرفته می‌شوند و فقط پارامتری که بایستی بهینه شود تغییر داده می‌شود. برای بهینه‌سازی تمام متغیرها (به استثنای pH) به صورت زیر عمل شد:

به یک بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری، ۲/۰ میلی‌لیتر از بافر با $pH=5/0$ و حجم مشخصی از محلول سورفاکتانت توین-۸۰ اضافه گردید. سپس یک میلی‌لیتر از محلولهای استاندارد و خنثی شده حاوی یونهای نیکل (II) یا کبالت (II) یا پالادیم (II) اضافه گردید و محلول تا نزدیک نقطه جوش حرارت داده شد. سپس حجم‌های مورد نظر از محلول اتانولی PAN با غلظت ۰/۰۵۰ درصد حجمی - حجمی اضافه گردید. پس از تشکیل کمپلکس محلول حاصله تا دمای محیط سرد شده و یک میلی‌لیتر از محلول EDTA با غلظت ۰/۰۱۰ مولار اضافه شد و محلول تا خط نشانه با افزودن آب دوبار تقطیر رقیق گردید. برای تهیه محلول شاهد مانند روش فوق عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد، یونهای نیکل (II)، کبالت (II) و پالادیم (II) اضافه نمی‌شد.

۲-۵-۱- انتخاب نوع سورفاکتانت (محیط مایسلی)^۱

آزمایشهای اولیه نشان داد که نوع معرف مایسلی کننده متغیر بسیار تعیین کننده در حساسیت روش و میزان محلول بودن کمپلکس یونهای مورد نظر با PAN می باشد. برای انتخاب بهترین سورفاکتانت غلظت ثابت ۰/۲۰ درصد برای سورفاکتانت‌های مورد بررسی (توین- ۸۰ و سدیم دودسیل سولفات) انتخاب شد و آزمایشهای لازم با تغییر همزمان نوع سورفاکتانت و pH محیط واکنش در ناحیه ۷/۰-۳/۰ انجام گرفت. نتایج آزمایشها نشان داد که تمام کمپلکسها در محیط مایسلی توین- ۸۰ محلول بوده و حساسیت بالایی ایجاد می کنند در حالیکه در محیط مایسلی سدیم دودسیل سولفات، میزان حلالیت و حساسیت برای کمپلکسهای Pd-PAN و Co-PAN همانند محیط مایسلی توین- ۸۰ می باشد ولی میزان حساسیت در اندازه گیری نیکل (II) به صورت کمپلکس Ni-PAN در این محیط مایسلی کمتر از محیط مایسلی توین- ۸۰ می باشد. بنابراین سورفاکتانت توین- ۸۰ برای ایجاد محیط مایسلی مناسب انتخاب گردید.

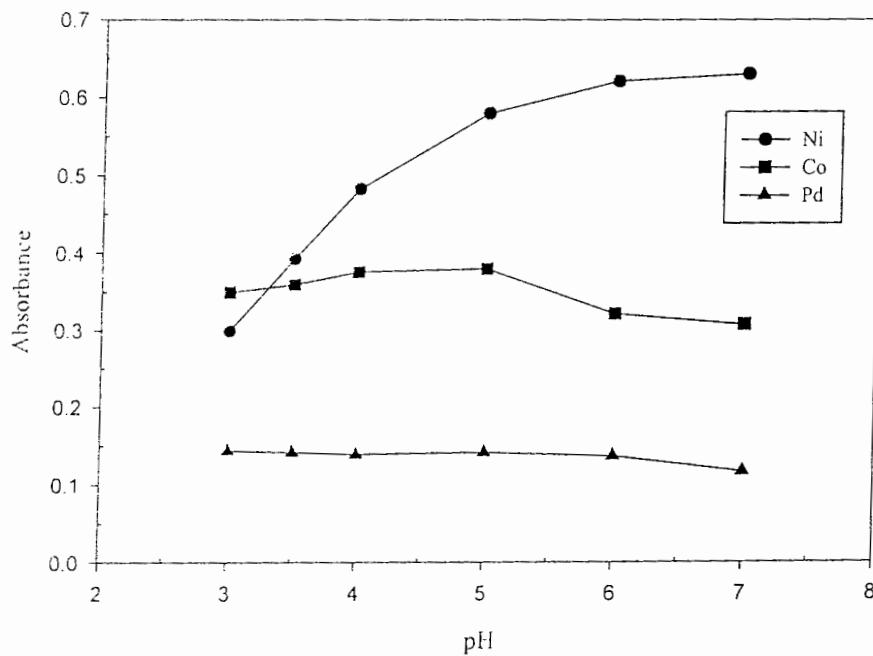
۲-۵-۲- بررسی اثر pH

اثر pH بر روی جذب کمپلکسهای PAN با یونهای نیکل (II)، کبالت (II) و پالادیم (II) در ناحیه ۷/۰-۳/۰ مورد بررسی قرار گرفت. این بررسی در حضور غلظتهای ۰/۰۰۵ درصد از PAN و ۰/۲۰ درصد از توین- ۸۰ انجام شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۱) و شکل (۲-۲) نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که میزان جذب کمپلکس Ni-PAN با افزایش pH افزایش می یابد در حالیکه میزان جذب کمپلکس Pd-PAN در کل ناحیه pH مورد بررسی ثابت است. از طرف دیگر میزان جذب کمپلکس Co-PAN در مقادیر $pH > 5/0$ به آرامی کاهش می یابد. لذا با در نظر گرفتن حساسیت و گزینش پذیری روش، یک محلول بافری با $pH = 5/0$ برای مطالعات و بررسیهای بعدی انتخاب گردید.

1- Micellar media

جدول (۲-۱): نتایج حاصل از بررسی اثر pH

جذب کمپلکس			pH
پالادیم	نیکل	کیالت	
۰/۱۴۴	۰/۳۰۰	۰/۳۵۰	۳/۰
۰/۱۴۲	۰/۳۹۳	۰/۳۶۰	۳/۵
۰/۱۳۹	۰/۴۸۳	۰/۳۷۶	۴/۰
۰/۱۴۲	۰/۵۸۰	۰/۳۸۰	۵/۰
۰/۱۳۷	۰/۶۲۱	۰/۳۲۲	۶/۰
۰/۱۳۵	۰/۶۳۰	۰/۳۰۸	۷/۰



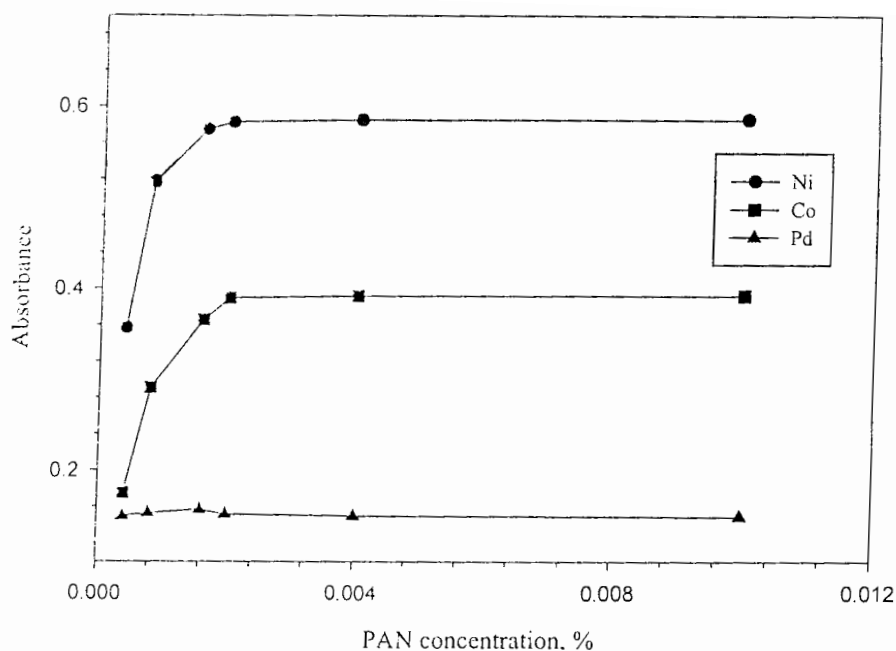
شکل (۲-۲): اثر pH محیط. شرایط: توین-۸۰ با غلظت ۰/۲۰ درصد حجمی-حجمی، PAR با غلظت ۰/۰۰۵۰ درصد وزنی-حجمی، EDTA با غلظت ۰/۰۰۱ مولار و کیالت، نیکل و پالادیم به ترتیب با غلظتهای ۰/۱۰، ۰/۵۰ و ۱/۰ میکروگرم بر میلی لیتر.

۲-۵-۳- بررسی اثر غلظت ۱- (۲- پیریدیل آزو) -۲- نفتول (PAN)

در pH ثابت و برابر با ۵/۰ و در حضور توین-۸۰ و EDTA به ترتیب با غلظت های ۰/۲۰ درصد و ۰/۰۰۱ مولار، اثر غلظت PAN بر روی میزان جذب کمپلکسهای کبالت، نیکل و پالادیم با PAN در ناحیه غلظتی 10^{-2} تا 10^{-4} درصد وزنی- حجمی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول (۲-۲) و شکل (۳-۲) نشان داده شده است. با توجه به نتایج، ملاحظه می شود که با افزایش غلظت PAN حساسیت افزایش می یابد و در ناحیه غلظتی ۰/۰۱۰-۰/۰۲۰ درصد وزنی- حجمی حساسیت ثابت است. بنابراین غلظت ۰/۰۱۰ درصد وزنی - حجمی) از PAN به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد و در بررسی های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

جدول (۲-۲): نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت PAN

جذب کمپلکس			%(W/V) $\times 10^4$
پالادیم	نیکل	کبالت	
۰/۱۵۰	۰/۳۷۵	۰/۱۷۵	۴/۰
۰/۱۵۳	۰/۵۱۷	۰/۲۹۱	۸/۰
۰/۱۵۷	۰/۵۷۵	۰/۳۶۶	۱/۶
۰/۱۵۲	۰/۵۸۳	۰/۳۹۰	۲/۰
۰/۱۵۰	۰/۵۸۵	۰/۳۹۲	۴/۰
۰/۱۴۹	۰/۵۸۶	۰/۳۹۳	۱/۰



شکل (۲-۳): اثر غلظت ۱-(۲-پیریدیل آزو)-۲-نفتول (PAN). شرایط: pH=۵/۰. توین-۸۰ با غلظت ۰/۲۰ درصد حجمی- حجمی، EDTA با غلظت ۰/۰۰۱ مولار و کبالت، نیکل و پالادیم به ترتیب با غلظتهای ۰/۱۰، ۰/۵۰ و ۴/۰ میکروگرم بر میلی لیتر.

۲-۵-۴- اثر غلظت سورفاکتانت توین-۸۰

در شرایط بهینه بدست آمده یعنی در pH=۵/۰ و غلظت ۰/۰۱۰ درصد از PAN، و ۰/۰۰۱ مولار EDTA تاثیر غلظت توین-۸۰ بر حساسیت در ناحیه غلظتی ۰/۴۰-۰/۵۰ درصد حجمی - حجمی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تجربی در جدول (۲-۳) و شکل (۲-۴) آمده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش غلظت توین-۸۰ تا ۰/۳۰ درصد حجمی - حجمی حساسیت افزایش می یابد و در غلظت های بالاتر حساسیت به آرامی کاهش می یابد، بنابراین غلظت ۰/۳۰ درصد حجمی - حجمی از توین-۸۰ برای بررسی های بعدی انتخاب گردید.

جدول (۲-۳): نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت توین-۸۰

جذب کمپلکس			غلظت توین-۸۰ (V/V%)
پالادیم	نیکل	کبالت	
۰/۱۲۳	۰/۴۹۲	۰/۳۵۴	۰/۰۵۰
۰/۱۳۸	۰/۵۳۱	۰/۳۶۱	۰/۱۰
۰/۱۴۵	۰/۵۶۰	۰/۳۷۸	۰/۱۵
۰/۱۵۲	۰/۵۸۰	۰/۳۹۴	۰/۲۰
۰/۱۵۷	۰/۵۹۰	۰/۴۰۴	۰/۲۵
۰/۱۵۱	۰/۶۰۲	۰/۴۱۰	۰/۳۰
۰/۱۴۰	۰/۶۰۰	۰/۴۰۴	۰/۳۵
۰/۱۳۶	۰/۵۹۲	۰/۳۹۸	۰/۴۰

۲-۵-۵- اثر قدرت یونی

تاثیر قدرت یونی بر روی حساسیت و جذب کمپلکسهای کبالت، نیکل و پالادیم با PAN با استفاده از سدیم نیترات در ناحیه غلظتی ۰/۵۰-۰/۱۰ مولار (برای تثبیت قدرت یونی) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصله نشان دهنده این بود که قدرت یونی تاثیر چندانی بر روی جذب کمپلکسها و در نتیجه حساسیت روش ندارد.

۲-۶- شرایط بهینه

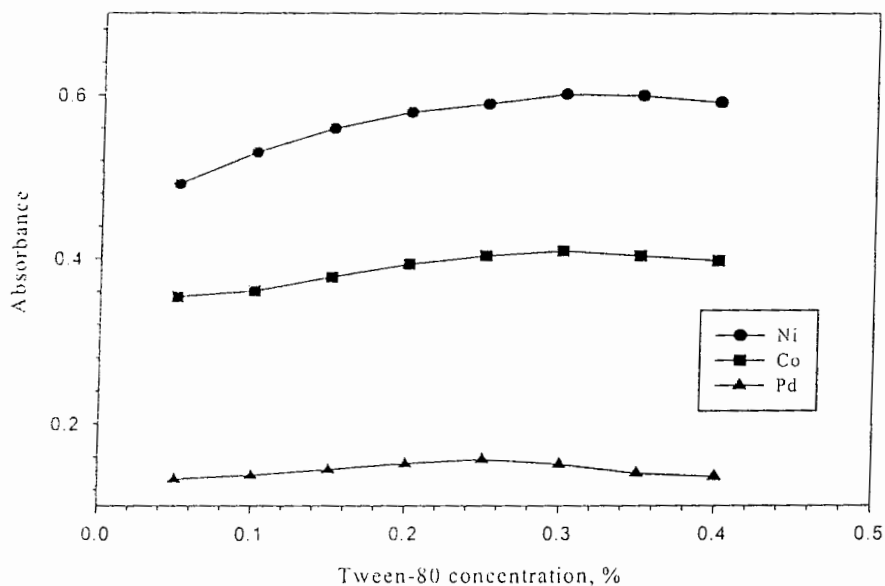
با توجه به نتایج تجربی حاصل در بررسی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر جذب کمپلکسهای کبالت، نیکل و پالادیم با PAN در طول موجهای ماکزیمم مربوطه، شرایط بهینه زیر انتخاب شده و در آزمایشهای بعدی مورد استفاده قرار گرفت:

۱- بافر استاتی با $\text{pH}=5/0$.

۲- غلظت $0/010$ درصد وزنی-حجمی از محلول اتانولی PAN به گونه‌ای که غلظت اتانول در حد 20% حجمی-حجمی ثابت بماند.

۳- غلظت $0/30$ درصد حجمی-حجمی از توین-۸۰.

۴- تشکیل کمپلکسهای نیکل، پالادیم و کبالت با PAN در نزدیکی نقطه جوش.



شکل (۲-۴): اثر غلظت توین-۸۰. شرایط: $\text{pH}=5/0$ ، PAR با غلظت $0/010$ درصد وزنی-حجمی، EDTA با غلظت $0/001$ مولار و کبالت، نیکل و پالادیم به ترتیب با غلظتهای $0/10$ ، $0/50$ و $1/0$ میکروگرم بر میلی لیتر.

۲-۷- کالیبراسیون یک متغیره

در شرایط بهینه غلظتی و دمایی منحنی درجه‌بندی برای اندازه‌گیری هر کدام از یونهای کبالت، نیکل و پالادیم (بصورت کمپلکس آنها با PAN) بدست آمد. روش کار در استخراج منحنی‌های کالیبراسیون منفرد هر کدام از یونها به صورت زیر بود:

به یک بالن حجمی ده میلی لیتری، یک میلی لیتر از محلول توین-۸۰ با غلظت $0/30$ درصد حجمی-حجمی، دو میلی لیتر از بافر استاتی $\text{pH}=5/0$ و حجم‌های لازم از محلولهای استاندارد یونهای کبالت یا

نیکل یا پالادیم اضافه گردید. محلول حاصله تا دمای جوش حرارت داده شد و سپس ۲/۰ میلی لیتر از محلول اتانولی PAN با غلظت ۰/۰۵۰ درصد وزنی-حجمی اضافه گردید. پس از تشکیل کمپلکس محلول تا دمای اتاق سرد شده و یک میلی لیتر محلول EDTA با غلظت ۱/۰۱۰ مولار اضافه شد و محلول تا خط نشانه با افزودن آب مقطر رقیق گردید. مقدار لازم از محلول به سل دستگاه اسپکتروفتومتر منتقل شده و جذب محلول در طول موجهای ماکزیمم مربوطه (بخش (۲-۴)) اندازه گیری گردید. معادله بهترین خط برای منحنی‌های درجه بندی از روش رگرسیون حداقل مربعات استخراج شد. نتایج حاصله در جدول (۲-۴) آمده است. در این جدول، نشانه های A, τ و C به ترتیب نشان دهنده میزان جذب هر کمپلکس، ضریب همبستگی و غلظت گونه مورد نظر (بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر) است.

جدول (۲-۴): نتایج حاصل از کالیبراسیون تک متغیره

پالادیم	نیکل	کبالت	
۰/۰۵۰-۴/۰	۰/۰۵۰-۰/۵۰	۰/۱۰-۱/۰	ناحیه خطی ($\mu\text{g/ml}$)
$A = 0.018 + 0.081 C_{Pd}$	$A = 0.003 + 0.898 C_{Ni}$	$A = 0.023 + 0.342 C_{Co}$	معادله رگرسیون
۰/۹۹۸۹	۰/۹۹۸۶	۰/۹۹۸۲	r^2

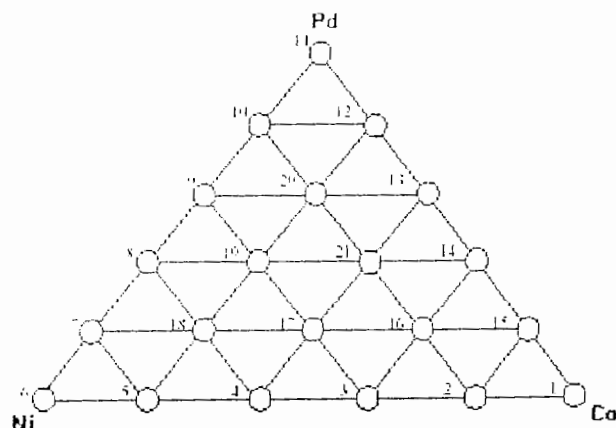
۲-۸- کالیبراسیون چند متغیره

۲-۸-۱- طراحی آزمایش

برای کالیبراسیون چند متغیره و اندازه گیری همزمان کبالت، نیکل و پالادیم، روش رگرسیون حداقل مربعات جزیی (PLS₁) بکار گرفته شد. برای انجام رگرسیون حداقل مربعات جزیی بایستی دوسری محلولهای استاندارد به صورت مخلوط سه تایی کبالت، نیکل و پالادیم تهیه می شد. سری اول از این محلولها به سری کالیبراسیون معروف است که برای مدلسازی به روش رگرسیون حداقل مربعات جزیی بکار گرفته شد. سری دوم محلولها که سری پیش بینی است برای ارزیابی توانایی مدل ساخته شده در پیش بینی غلظت بکار گرفته شد.

برای سری کالیبراسیون، تعداد ۲۱ محلول به صورت مخلوط سه‌تایی از کاتیونهای مورد نظر تهیه گردید به گونه‌ای که غلظت هر کاتیون در ناحیه خطی مربوطه قرار داشت (جدول (۲-۴)). در انتخاب ترکیب غلظتی محلولها مطابق شکل (۲-۵) از روش طراحی آزمایش مثلثی استفاده گردید به گونه‌ای که هر راس مثلث نشان دهنده یک جزء خالص است. در این روش شش سطح غلظتی برای هر کاتیون (در ناحیه خطی کالیبراسیون مربوط به هر کاتیون) انتخاب شد و ترکیب غلظتی هر محلول از هر نقطه در صفحه مثلثی بدست آمد (نقاط ۱ تا ۲۱ در شکل (۲-۵)). برای سری پیش‌بینی تعداد ۱۰ محلول به صورت مخلوط سه‌تایی از کاتیونهای مورد نظر بصورت کاملاً تصادفی انتخاب گردید به گونه‌ای که غلظت هر کاتیون در ناحیه خطی کالیبراسیون مربوط قرار داشت. ترکیب محلولهای استاندارد کالیبراسیون و پیش‌بینی به ترتیب در جدول (۲-۵) و جدول (۲-۶) آمده است.

روش کار در تهیه محلولهای سری‌های کالیبراسیون و پیش‌بینی همانند روش بکار گرفته شده در کالیبراسیون یک متغیره بود با این تفاوت که اولاً در اینجا حجمهای مورد نیاز از هر سه محلول استاندارد کاتیونهای نیکل، کبالت و پالادیم اضافه می‌شود و ثانیاً اینکه بجای اندازه‌گیری جذب محلولها در سه طول موج مشخص، طیف جذبی مخلوط کمپلکسهای هر سه کاتیون در ناحیه ۷۰۰-۵۲۰ نانومتر با فواصل دو نانومتر ثبت گردید. به گونه‌ای که برای هر محلول تعداد ۹۱ داده جذبی در ۹۱ طول موج متفاوت ثبت شد. داده‌های ثبت شده به کامپیوتر منتقل شد و به صورت دو ماتریس (۲۱×۹۱) و (۱۰×۹۱) در مدلسازی حداقل مربعات جزئی و ارزیابی آن مورد استفاده قرار گرفت.



شکل (۲-۵): طراحی مورد استفاده برای انتخاب ترکیبهای مخلوط سه‌تایی در سری کالیبراسیون (مدل‌سازی)

جدول (۲-۵): ترکیب غلظتی مخلوطهای سه تایی کبالت، نیکل و پالادیم در سری کالیبراسیون

غلظت (میکروگرم بر میلی لیتر)			محلول	غلظت (میکروگرم بر میلی لیتر)			محلول
Pd(II)	Ni(II)	Co(II)		Pd(II)	Ni(II)	Co(II)	
۳/۳	۰/۰۵۰	۰/۳۰	۱۲	۰/۱۰	۰/۰۵۰	۱/۰	۱
۲/۵	۰/۰۵۰	۰/۵۰	۱۳	۰/۱۰	۰/۱۴	۰/۹۰	۲
۱/۷	۰/۰۵۰	۰/۷۰	۱۴	۰/۱۰	۰/۲۳	۰/۷۰	۳
۰/۹۰	۰/۰۵۰	۰/۹۰	۱۵	۰/۱۰	۰/۳۲	۰/۵۰	۴
۰/۹۰	۰/۱۴	۰/۷۰	۱۶	۰/۱۰	۰/۴۱	۰/۳۰	۵
۰/۹۰	۰/۲۳	۰/۵۰	۱۷	۰/۱۰	۰/۵۰	۰/۱۰	۶
۰/۹۰	۰/۳۲	۰/۳۰	۱۸	۰/۹۰	۰/۴۱	۰/۱۰	۷
۱/۷	۰/۲۳	۰/۳۰	۱۹	۱/۷	۰/۳۲	۰/۱۰	۸
۲/۵	۰/۱۴	۰/۳۰	۲۰	۲/۵	۰/۲۳	۰/۱۰	۹
۱/۷	۰/۱۴	۰/۵۰	۲۱	۳/۳	۰/۱۴	۰/۱۰	۱۰
---	---	---	---	۴/۰	۰/۰۵۰	۰/۱۰	۱۱

جدول (۲-۶): ترکیب غلظتی مخلوطهای سه تایی کبالت، نیکل و پالادیم در سری پیش بینی

غلظت (میکروگرم بر میلی لیتر)			محلول	غلظت (میکروگرم بر میلی لیتر)			محلول
Pd(II)	Ni(II)	Co(II)		Pd(II)	Ni(II)	Co(II)	
۱/۰	۰/۴۰	۰/۵۰	۶	۲/۹	۰/۰۵۰	۰/۷۰	۱
۰/۶۰	۰/۵۰	۰/۸۰	۷	۱/۲	۰/۱۰	۰/۶۰	۲
۰/۸۰	۰/۳۵	۰/۴۰	۸	۲/۶	۰/۱۷	۰/۱۰	۳
۱/۸	۰/۲۶	۰/۹۰	۹	۰/۴۰	۰/۲۰	۰/۲۰	۴
۱/۴	۰/۴۴	۱/۰	۱۰	۳/۵	۰/۳۰	۰/۳۰	۵

۲-۸-۲- رگرسیون (مدل‌سازی) حداقل مربعات جزئی

داده‌های کالیبراسیون بصورت یک ماتریس (21×91) و داده‌های پیش‌بینی بصورت یک ماتریس (10×91) برای مدل‌سازی به روش حداقل مربعات جزئی بکار گرفته شد. در مدل‌سازی PLS₁ داده‌های اصلی بدون پردازش مورد استفاده قرار گرفت. در استخراج تعداد فاکتورهای PLS برای هر کاتیون از روش ارزیابی تقاطعی استفاده گردید. بکارگیری این روش به این صورت بود که ابتدا یک فاکتور انتخاب شده و مدل‌سازی انجام گرفت و مجموع مربعات خطای باقی‌مانده پیش‌بینی (PRESS) از معادله $(1-25)$ برای سری پیش‌بینی محاسبه شد. سپس یک فاکتور دیگر اضافه شده و مدل جدیدی ساخته شد و مقدار PRESS حساب گردید. این فرآیند تا ۱۰ فاکتور PLS تکرار شد و مقادیر PRESS برای تعداد فاکتورهای متفاوت محاسبه گردید و سپس تعداد فاکتورهایی که کمترین PRESS را برای هر کاتیون ایجاد می‌کنند برای مدل‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به نتایج تعداد فاکتورهای ۴، ۵ و ۵ به ترتیب در مدل‌سازی PLS برای اندازه‌گیری کبالت، نیکل و پالادیم انتخاب گردید. با بکارگیری این فاکتورها و مدل‌سازی PLS مقدار خطای نسبی برای سری پیش‌بینی برای هر کاتیون محاسبه گردید. نتایج حاصله از تخمین غلظت کاتیونها در محلولهای سری پیش‌بینی در جدول $(2-7)$ آمده است. با توجه به نتایج مشاهده می‌شود که میزان خطا در تخمین غلظت بوسیله PLS نسبت به خطاهای حاصل در پیش‌بینی غلظت کبالت و پالادیم کمتر است و نتیجه اینکه PLS به تنهایی تخمین صحیحی از غلظت کبالت و پالادیم ندارد که علت این امر همپوشانی بالای طیفهای کبالت و پالادیم می‌باشد. لذا در مرحله بعدی روش تصحیح سیگنال ارتوگونال مستقیم (DOSC) [۲۶] به عنوان یک مرحله پیش‌پردازش بر روی داده‌های کالیبراسیون و پیش‌بینی بکار گرفته شد.

جدول (۲-۷): نتایج حاصل از بکارگیری روش PLS برای پیش بینی غلظت اجزاء در سری پیش بینی

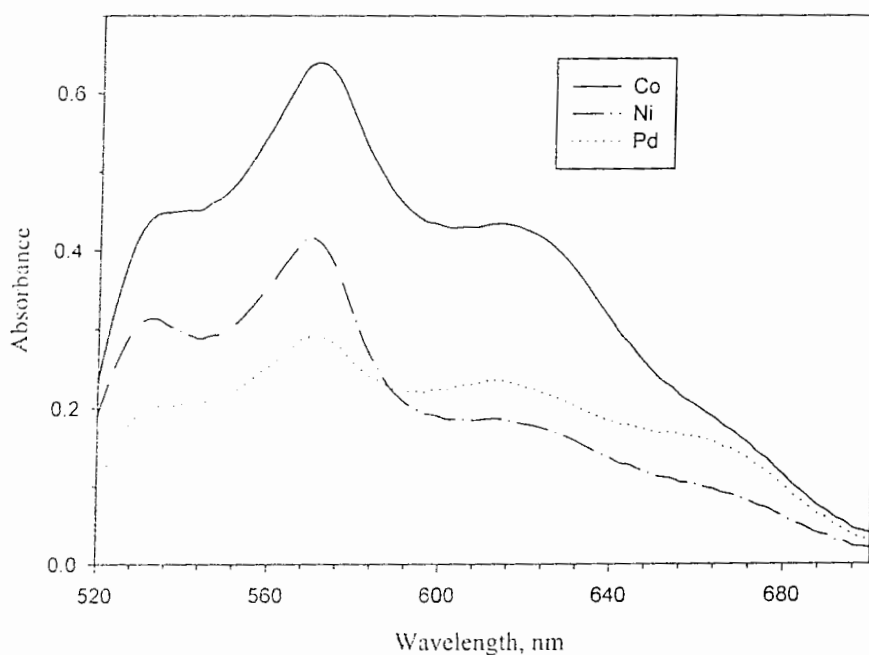
خطای نسبی (%)			غلظت پیش بینی شده (میکروگرم بر میلی لیتر)			غلظت واقعی (میکروگرم بر میلی لیتر)			
Pd(II)	Ni(II)	Co(II)	Pd(II)	Ni(II)	Co(II)	Pd(II)	Ni(II)	Co(II)	
-۱۰/۳	-۲۰/۰	-۳۳/۳	۲/۶	۰/۰۴۰	۰/۴۷	۲/۹	۰/۰۵۰	۰/۷۰	۱
-۳۳/۳	-۳۰/۰	۱/۷	۰/۸۰	۰/۰۷۰	۰/۶۱	۱/۲	۰/۱۰	۰/۶۰	۲
-۱۱/۵	-۵/۹	-۲۰/۰	۲/۳	۰/۱۱۶	۰/۰۸۰	۲/۶	۰/۱۷	۰/۱۰	۳
-۱۲/۵	۵/۰	-۴۰/۰	۰/۳۵	۰/۲۱	۰/۱۲	۰/۴۰	۰/۲۰	۰/۲۰	۴
-۱۷/۱	-۶/۷	۱۶/۷	۲/۹	۰/۲۸	۰/۳۵	۳/۵	۰/۳۰	۰/۳۰	۵
-۲۵/۰	-۷/۵	-۴۲/۰	۰/۷۵	۰/۳۷	۰/۲۹	۱/۰	۰/۴۰	۰/۵۰	۶
۰/۰	-۸/۰	-۲۵/۰	۰/۶۰	۰/۴۶	۰/۶۰	۰/۶۰	۰/۵۰	۰/۸۰	۷
-۳۳/۸	-۵/۷	-۴۲/۵	۰/۵۳	۰/۳۳	۰/۲۳	۰/۸۰	۰/۳۵	۰/۴۰	۸
-۲۷/۸	-۱۱/۵	-۲۷/۸	۱/۳	۰/۲۳	۰/۶۵	۱/۸	۰/۲۶	۰/۹۰	۹
۲۰/۰	-۹/۱	-۲۸/۶	۱/۸	۰/۴۰	۰/۷۰	۱/۴	۰/۴۴	۱/۰	۱۰

۲-۸-۳- مدل سازی حداقل مربعات جزئی با بکارگیری روش تصحیح سیگنال ارتوگونال

مستقیم (DOSC-PLS)

در اینجا روش DOSC برای حذف اجزاء ناخواسته طیفی و تصحیح طیف هر جزء در مخلوط بر روی داده‌های کالیبراسیون و پیش‌بینی اعمال گردید. روش کار به اینصورت بود که تعداد اجزاء DOSC برابر با سه در نظر گرفته شد و روش DOSC بر روی طیف مخلوط سه کاتیون در داده‌های کالیبراسیون برای هر کاتیون بطور جداگانه اعمال شده و از وزنه‌های حاصله برای تصحیح طیف داده‌های پیش‌بینی استفاده گردید. (نمونه‌ای از طیف‌های تصحیح شده به روش DOSC در شکل (۲-۶) آمده است). داده‌های تصحیح شده کالیبراسیون و پیش‌بینی برای مدلسازی و ارزیابی مدل به روش PLS مورد استفاده قرار

گرفت. نتایج حاصل از پیش‌بینی غلظت کاتیونها در سری پیش‌بینی به همراه خطای نسبی مربوط در جدول (۸-۲) آمده است. نتایج نشان می‌دهد که بکارگیری روش DOSC در تصحیح داده‌های طیفی، توانایی و صحت PLS را در پیش‌بینی غلظت کاتیونها در مخلوط سه‌جزیی آنها را به مقدار قابل توجهی افزایش می‌دهد. لذا با توجه به نتایج روش DOSC-PLS برای اندازه‌گیری غلظت کاتیونهای کبالت، نیکل و پالادیم در مخلوط آنها مورد استفاده قرار گرفت.



شکل (۲-۶): نمونه‌ای از طیف‌های تصحیح شده به روش DOSC. شرایط: $\text{pH} = 5/0$. PAR با غلظت $0/010$ درصد وزنی-حجمی، توین-۸۰ با غلظت $0/20$ درصد حجمی. EDTA با غلظت $0/001$ مولار و کبالت، نیکل و پالادیم به ترتیب با غلظتهای $0/26$ ، $0/90$ و $1/80$ میکروگرم بر میلی.

جدول (۸-۲): نتایج حاصل از بکارگیری روش DOSC-PLS برای پیش بینی غلظت اجزاء در سری پیش بینی

خطای نسبی (%)			غلظت پیش بینی شده (میکروگرم بر میلی لیتر)			غلظت واقعی (میکروگرم بر میلی لیتر)			
Pd(II)	Ni(II)	Co(II)	Pd(II)	Ni(II)	Co(II)	Pd(II)	Ni(II)	Co(II)	
۰/۰	-۱۰/۰	۱/۴	۲/۹	۰/۰۴۵	۰/۷۱	۲/۹	۰/۰۵۰	۰/۷۰	۱
۰/۰	-۵/۰	-۰/۰	۱/۲	۰/۰۹۵	۰/۶۰	۱/۲	۰/۱۰	۰/۶۰	۲
۰/۰	۰/۰	-۱۰/۰	۲/۶	-۰/۱۷	-۰/۰۹۰	۲/۶	-۰/۱۷	-۰/۱۰	۳
-۵/۰	۵/۰	۵/۰	۰/۳۸	۰/۲۱	۰/۲۱	۰/۴۰	۰/۲۰	۰/۲۰	۴
-۲/۹	۰/۰	۳/۳	۳/۴	-۰/۳۰	-۰/۳۱	۳/۵	۰/۳۰	۰/۳۰	۵
۰/۰	-۵/۰	-۴/۰	۱/۰	-۰/۳۸	-۰/۴۸	۱/۰	-۰/۴۰	-۰/۵۰	۶
-۳/۳	-۲/۰	-۰/۰	۰/۵۸	۰/۴۸	۰/۸۰	۰/۶۰	۰/۵۰	۰/۸۰	۷
-۱/۳	-۲/۹	-۵/۰	۰/۷۹	-۰/۳۴	-۰/۳۸	۰/۸۰	۰/۳۵	-۰/۴۰	۸
۰/۰	۰/۰	۲/۲	۱/۸	-۰/۲۶	-۰/۹۲	۱/۸	۰/۲۶	۰/۹۰	۹
۰/۰	-۴/۵	-۰/۰	۱/۴	۰/۴۲	۱/۰	۱/۴	۰/۴۴	۱/۰	۱۰

۲-۹- ارزیابی آماری مدل‌های ساخته شده

برای ارزیابی مدل‌های ساخته شده (PLS و DOSC-PLS) برای هر کاتیون، سه پارامتر آماری برای

بررسی توانایی پیش‌بینی مدل‌ها محاسبه گردید. اولین پارامتر آماری خطای استاندارد پیش‌بینی^۱ (SEP)

است که از رابطه (۱-۲) محاسبه گردید.

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{c}_i - c_i)^2}{n-1}} \quad (1-2)$$

دومین پارامتر آماری، خطای نسبی پیش‌بینی^۲ (REP) بود که بصورت درصد بیان می‌شود و از رابطه

(۲-۲) قابل محاسبه است.

1- Standard Error of Prediction

2- Relative Error of Prediction

$$REP(\%) = \frac{100}{\bar{c}} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{c}_i - c_i)^2}{n}} \quad (2-2)$$

سومین پارامتر آماری مورد استفاده مجذور ضریب همبستگی¹ (R^2) می باشد که میزان همبستگی غلظت‌های پیش‌بینی شده توسط مدل و غلظت‌های واقعی را نشان می‌دهد. مقدار R^2 از رابطه (2-3) محاسبه می‌گردد.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{c}_i - c_i)^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2} \quad (3-2)$$

در روابط فوق C_i ، غلظت واقعی یون مورد نظر در نمونه i ام و \hat{C}_i غلظت پیش‌بینی شده گونه i ام، \bar{C} میانگین غلظت واقعی در سری پیش‌بینی و n تعداد نمونه‌های مورد پیش‌بینی است. مقادیر محاسبه شده SEP، REP و R^2 به همراه فاکتورهای PLS در جدول (2-9) نشان داده شده است.

جدول (2-9): پارامترهای آماری محاسبه شده برای روشهای PLS و DOSC-PLS

روش DOSC-PLS			روش PLS			پارامتر آماری
Pd(II)	Ni(II)	Co(II)	Pd(II)	Ni(II)	Co(II)	
۰/۰۳۴۰	۰/۰۱۲۰	۰/۰۱۳۸	۰/۲۸۳۵	۰/۰۲۶۱	۰/۲۰۱۳	PRESS
۰/۰۳۴۸	۰/۰۱۲۷	۰/۰۱۴۵	۰/۲۹۸۹	۰/۰۲۷۵	۰/۲۱۲۲	SEP
۲/۰۳۸۱	۴/۳۴۷۱	۲/۵۰۶۲	۱۷/۴۴۲۱	۹/۴۳۴۰	۳۶/۶۳۲۱	REP(%)
۰/۹۹۹۳	۰/۹۹۷۳	۰/۹۹۸۳	۰/۹۳۲۹	۰/۹۶۹۹	۰/۹۳۲۴	R^2

۲-۱۰- بررسی اثر مزاحمتها

برای بررسی قابلیت کاربرد روش در اندازه گیری کبالت، نیکل و پالادیم در نمونه‌های حقیقی، اثر مزاحمت گونه‌های مختلف در اندازه‌گیری همزمان کاتیونهای کبالت، نیکل و پالادیم با غلظت های ۰/۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر مورد بررسی قرار گرفت. روش کار به اینصورت بود که گونه مزاحم با نسبت وزنی

1- Correlation Coefficient

۱۰۰۰ برابر غلظت کاتیونهای نیکل، پالادیم و کبالت به مخلوط این سه کاتیون اضافه گردید و غلظت کاتیونهای مورد نظر در حضور گونه مزاحم به روش DOSC-PLS بدست آمد. اگر گونه مورد بررسی خطایی کمتر از ۵٪ نسبی در اندازه‌گیری هر کاتیون ایجاد می‌کرد در اینصورت مزاحم در نظر گرفته نمی‌شد در غیر اینصورت نسبت وزنی گونه مزاحم به غلظت کاتیونهای نیکل، کبالت و پالادیم آنقدر کاهش داده می‌شد تا خطای حاصله کمتر از ۵٪ گردد. نتایج حاصله در جدول (۲-۱۰) آمده است. نتایج نشان می‌دهد که در حضور EDTA با غلظت ۰/۰۰۱ مولار، اکثر کاتیونها خطای جدی در اندازه‌گیری همزمان یونهای کبالت، نیکل و پالادیم ایجاد نمی‌کنند. کاتیونهای مس و روی به علت همپوشانی طیفی یک خطای مثبت در اندازه‌گیری کبالت و نیکل ایجاد می‌کنند که این اثر مزاحمت در نسبتهای وزنی کمتر از ۱۰ برای مس و کمتر از ۵ برای روی بطور کامل از بین می‌رود.

جدول (۲-۱۰): نتایج حاصل از بررسی اثر گونه های مزاحم در اندازه گیری همزمان کبالت، نیکل و پالادیم با غلظتهای

یکسان و برابر ۰/۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر

گونه مورد بررسی	حد مجاز گونه (وزنی/ وزنی)
Na ⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Br ⁻ , SCN ⁻ , F ⁻ , Li ⁺ , ClO ₄ ⁻ , I ⁻	۱۰۰۰
MoO ₄ ²⁻ , WO ₄ ²⁻ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Ba ²⁺ , Mn ²⁺	۸۰۰
Cr ⁶⁺	۴۰۰
Ag ⁺ , Pb ²⁺	۲۰۰
Cr ³⁺ , Al ³⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Fe ³⁺	۱۰۰
Cu ²⁺	۱۰
Zn ²⁺	۵

۲-۱۱- کاربرد روش در آنالیز نمونه‌های حقیقی

برای بررسی توانایی روش در اندازه‌گیری همزمان کاتیونهای کبالت، نیکل و پالادیم، روش پیشنهادی (DOSC-PLS) برای تعیین مقادیر کاتیونهای مذکور در نمونه های آب و آلیاژهای سنتزی بکار گرفته شد. آلیاژهای آنالیز شده دارای مشخصات زیر هستند:

آلیاژ (۱): الکوئیم^۱ ۴۱ با ترکیب درصد (Ag (%۲۶), Ni (%۲) و Pd (%۷۲)

آلیاژ (۲): آلیاژ بوچر^۲ (۱) با ترکیب درصد (Cr (%۳۰), Ni (%۳۵) و Co (%۳۵)

آلیاژ (۳): سوپر آلیاژ نیکل^۳ 35N (ASTM F-562)، با ترکیب درصد (Cr (%۲۰), Ni (%۳۵), Co (%۳۵) و Mo (%۱۰)

آلیاژ (۴): آلیاژ کبالت - پالادیم، با ترکیب درصد (Pd (%۵۰) + Co (%۵۰)

هر اندازه‌گیری ۵ بار تکرار شد و انحراف استاندارد حاصله محاسبه و گزارش شد. نتایج حاصله از این اندازه‌گیریها در جداول (۲-۱۱) و (۲-۱۲) آمده است. نتایج نشان می‌دهد که روش پیشنهادی قادر است کاتیونهای کبالت و نیکل و پالادیم را در نمونه های حقیقی با بافتهای پیچیده با دقت و صحت خوبی اندازه‌گیری نماید.

جدول (۲-۱۱): اندازه‌گیری همزمان کبالت، نیکل و پالادیم در نمونه های آب به روش DOSC-PLS

درصد بازیابی			مقدار اندازه‌گیری شده (میکروگرم بر میلی لیتر)			مقدار افزوده شده (میکروگرم بر میلی لیتر)			نمونه
Pd(II)	Ni(II)	Co(II)	Pd(II)	Ni(II)	Co(II)	Pd(II)	Ni(II)	Co(II)	
۹۶/۳	۹۵/۰	۱۰۳	۰/۷۷±۰/۰۱	۰/۱۹±۰/۰۲	۰/۳۱±۰/۰۱	۰/۸۰	۰/۲۰	۰/۳۰	آب شهر
۹۵/۴	۱۰۵	۹۷/۰	۲/۱±۰/۰۱	۰/۴۲±۰/۰۲	۰/۹۷±۰/۰۲	۲/۲	۰/۴۰	۱/۰	آب شهر
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۲	۱/۵±۰/۰۲	۰/۱۰±۰/۰۳	۰/۶۱±۰/۰۱	۱/۵	۰/۱۰	۰/۶۰	آب چشمه
۹۷/۰	۹۸/۰	۱۰۰	۲/۸±۰/۰۳	۰/۴۹±۰/۰۲	۰/۲۰±۰/۰۱	۲/۹	۰/۵۰	۰/۲۰	آب چشمه

1- Elkonium alloy
2- Borchel alloy
3- 35N Nickel Superalloy

جدول (۲-۱۲): اندازه گیری همزمان کبالت، نیکل و پالادیم در آلیاژهای سنتزی DOSC-PLS

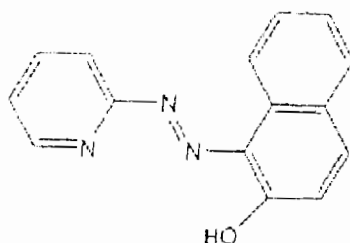
مقادیر اندازه گیری شده (%)			آلیاژ
Pd(II)	Ni(II)	Co(II)	
۷۲/۸±۰/۴	۱/۸±۰/۲	-----	۱
-----	۳۵/۳±۰/۴	۳۴/۷±۰/۴	۲
-----	۳۴/۸±۰/۴	۳۵/۵±۰/۵	۳
۴۸/۹±۰/۳	-----	۵۱±۰/۹	۴

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

۳-۱- سیستم شیمیایی مورد استفاده

لیگاند ۱- (۲- پیریدیل آزو) -۲- نفتول (PAN) دارای ساختار زیر است:



۲- نفتول-ساختار گسترده لیگاند ۱- (۲- پیریدیل آزو)

PAN یک لیگاند غیر ویژه است که با بسیاری از کاتیونهای فلزات واسطه نظیر کبالت، نیکل، پالادیم، مس، روی و کادمیم کمپلکس تشکیل می‌دهد. میزان تشکیل، سرعت تشکیل و استوکیومتری کمپلکسهای حاصله به pH محیط واکنش بستگی دارد. همانگونه که در شکل (۲-۱) نشان داده شده است، کاتیونهای کبالت، نیکل و پالادیم با ۱- (۲- پیریدیل آزو) -۲- نفتول کمپلکسهایی با طیف های جذبی متفاوت ایجاد می‌کنند. این کمپلکسها در محیط ماسیلی توین-۸۰ در آب محلول بوده بنابراین می‌توان با ثبت طیف جذبی مخلوط سه تایی آنها در ناحیه ۷۰۰-۵۲۰ نانومتر و بکارگیری کالیبراسیون چند متغیره حداقل مربعات جزیی هر سه کاتیون را در مخلوط آنها بطور همزمان اندازه گیری کرد.

۳-۲- بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای تجربی

کمپلکسهایی که PAN با کاتیونهای مورد نظر می‌دهد انحلال پذیری کمی در آب دارند بنابراین برای اندازه‌گیری کاتیونهای فلزی با PAN بایستی کمپلکسهای حاصله در حلالهای آلی استخراج شوند. بکارگیری سورفاکتانتها باعث افزایش حلالیت کمپلکسها در آب می‌گردد و در نتیجه فرایند بکارگیری حلالهای آلی را حذف می‌کند. این امر با توجه به آسیب رساندن حلالهای آلی به محیط زیست از نظر زیست محیطی بسیار اهمیت دارد. سورفاکتانت های مختلف اثرات متفاوتی بر انحلال کمپلکسها و حساسیت روش دارند بنابراین اثر سورفاکتانتها متفاوت (آنیونی و کاتیونی) در میزان جذب و انحلال پذیری کمپلکسهای نیکل، کبالت و پالادیم با PAN مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تمام کمپلکسها در محیط مایسلی توین -۸۰ محلول بوده و حساسیت بالایی ایجاد می‌کنند. در حالیکه در محیط مایسلی سدیم دودسیل سولفات، میزان حلالیت و حساسیت برای کمپلکسهای Pd-PAN و Co-PAN همانند محیط مایسلی توین-۸۰ می‌باشد ولی میزان حساسیت در اندازه‌گیری نیکل (II) به صورت کمپلکس Ni-PAN در این محیط مایسلی کمتر از محیط مایسلی توین-۸۰ می‌باشد. با توجه به اینکه در این پروژه هدف اندازه‌گیری مقادیر کاتیونها در حد بسیار کم می‌باشد لذا محیط مایسلی توین-۸۰ انتخاب گردید تا حساسیت مناسبی برای هر سه کاتیون ایجاد گردد. هر چند که حد بالای ناحیه خطی اندازه‌گیری پالادیم در حضور توین -۸۰ بعلت رسوب دادن کمپلکس پالادیم در غلظتهای بالا، کاهش می‌یابد.

pH عامل بسیار مهمی در حساسیت روش می‌باشد. اثر pH در ناحیه ۷/۰-۳/۰ مورد بررسی قرار گرفت. نواحی pH کمتر از ۳/۰ و بیشتر از ۷/۰ مورد بررسی قرار نگرفت زیرا در نواحی pH کمتر از ۳/۰ لیگاند پروتونه می‌شود و در نتیجه میزان تشکیل کمپلکسهای کبالت و نیکل کاهش یافته و حساسیت در اندازه‌گیری این دو یون کاهش می‌یابد. در نواحی pH بالاتر از ۷/۰ یونهای هیدروکسیل با لیگاند در تشکیل کمپلکس رقابت می‌کنند. نتایج حاصله در جدول (۱-۲) و شکل (۲-۲) نشان می‌دهد که در pH بالاتر از ۵/۰ حساسیت در اندازه‌گیری نیکل افزایش یافته در حالیکه مقادیر جذب کمپلکسهای کبالت و پالادیم تقریباً ثابت است. از طرف دیگر با افزایش pH میزان گزینش پذیری روش به علت توانایی بیشتر سایر کاتیونها در تشکیل کمپلکس با PAN کاهش می‌یابد. لذا با در نظر گرفتن حساسیت روش و

گزینش پذیری آن بطور همزمان محلول بافر استاتی با $\text{pH}=5/0$ به عنوان بهترین محیط بافری برای بررسی‌های بعدی انتخاب گردید.

نتایج بررسی‌های بعدی نشان داد که در $\text{pH}=5/0$ سرعت تشکیل کمپلکس نیکل با PAN کم بوده و در نتیجه واکنش شیمیائی حالت سینتیکی به خود می‌گیرد. لذا برای افزایش سرعت تشکیل کمپلکس نیکل با PAN و خارج شدن از حالت سینتیکی و ایجاد حالت ترمودینامیکی، محلولها قبل از افزودن PAN تا نقطه جوش در حمام آب حرارت داده می‌شدند و سپس محلول PAN به آنها اضافه می‌شد. با اینکار تشکیل کمپلکس در دمای بسیار بالا انجام شده و تشکیل کمپلکس تعادلی می‌شود. با اینکار هم حساسیت و هم تکرارپذیری در اندازه‌گیری یونها افزایش می‌یابد.

اثر غلظت PAN در ناحیه غلظتی $1/0 \times 10^{-2}$ - $4/0 \times 10^{-4}$ درصد وزنی-حجمی بر روی میزان جذب کمپلکسها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصله در جدول (۲-۲) و شکل (۲-۳) نشان می‌دهد که با افزایش غلظت PAN تا ۰/۰۲۰ درصد وزنی-حجمی حساسیت افزایش یافته و پس ثابت می‌ماند. افزایش ابتدایی در حساسیت امری کاملاً طبیعی است زیرا با افزایش غلظت لیگاند میزان تشکیل کمپلکس افزایش می‌یابد و در غلظت‌های بالاتر از ۰/۰۲۰ درصد میزان تشکیل کمپلکس مستقل از غلظت PAN می‌شود. بنابراین غلظت ۰/۰۱۰ درصد وزنی-حجمی از PAN برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد تا اولاً از کامل بودن واکنشهای تشکیل کمپلکس اطمینان حاصل شود و ثانیاً اینکه اثر مزاحمت سایر کاتیونها به علت مصرف لیگاند، به حداقل مقدار ممکن برسد. علت اینکه غلظت‌های بالاتر از ۰/۰۱ درصد از PAN انتخاب نگردید این است که در غلظت‌های بالاتر از ۰/۰۱ درصد، لیگاند PAN در محیط رسوب می‌کند.

اثر غلظت توین-۸۰ در ناحیه غلظتی ۰/۴۰-۰/۰۵۰ درصد حجمی-حجمی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصله در شکل (۲-۴) و جدول (۲-۳) نشان می‌دهد که با افزایش غلظت توین-۸۰ تا ۰/۳۰٪ حساسیت به علت افزایش حلالیت کمپلکسها در محیط واکنش افزایش می‌یابد و بعد از آن به علت تغییر در میزان ضریب جذب کمپلکسها، حساسیت کاهش می‌یابد. بنابراین غلظت ۰/۳۰ درصد از توین-۸۰ به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.

اثر قدرت یونی بر حساسیت در ناحیه غلظتی ۰/۵۰-۰/۱۰ مولار از سدیم نیترات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که قدرت یونی تاثیر چندانی بر حساسیت ندارد. این امر به علت تاثیر قدرت یونی به لحاظ مسایل سینتیکی نمی باشد چون واکنشهای تشکیل کمپلکس در دمای بالا انجام شده و تعادلی هستند. از طرف دیگر با توجه به اینکه ثابت تشکیل کمپلکسهای کبالت، نیکل و پالادیم با PAN بزرگ هستند در نتیجه اثر قدرت یونی بر روی ثابت تعادلی نیز چندان چشمگیر نمی باشد.

۳-۳- کالیبراسیون (مدلسازی)

روش حداقل مربعات جزئی (PLS₁) برای مدلسازی و تخمین غلظت سه کاتیون مورد استفاده قرار گرفت. مدلسازی PLS₁ برای هر کاتیون دوبار اجرا شد:

در مدلسازی اول داده‌های طیفی بدون تغییر و پردازش استفاده شد. نتایج حاصل در پیش‌بینی غلظت کاتیونهای موردنظر با این مدل در جدول (۲-۷) نشان می‌دهد که مدل PLS تهیه شده با داده‌های اصلی قادر است غلظت نیکل در مخلوط را با صحت تقریباً خوبی پیش‌بینی نماید در حالیکه درصد خطای نسبی در پیش‌بینی و تخمین غلظت یونهای کبالت و پالادیم بسیار بالا است. علت این امر آن است که میزان همپوشانی طیفی کمپلکس Ni-PAN با کمپلکسهای Co-PAN و Pd-PAN نسبتاً کم است لذا توانایی تخمین غلظت نیکل بوسیله مدل نیز بالا می‌باشد ولی طیف کمپلکسهای Co-PAN و Pd-PAN همپوشانی زیادی با یکدیگر دارند بنابراین توانایی مدل برای تخمین غلظت‌های این دو جزء پایین است. از طرف دیگر بالا بودن تعداد فاکتورها PLS که برای مدل‌های مورد استفاده در تخمین غلظت کبالت و پالادیم نسبت به نیکل نیز نشان‌دهنده پیچیدگی مدل ساخته شده برای این دو جزء می باشد.

در مدلسازی دوم، داده‌های اولیه ابتدا به روش DOSC تصحیح شدند و سپس در مدلسازی و ارزیابی مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج در جدول (۲-۸) نشان می‌دهد که با بکارگیری روش DOSC به عنوان یک مرحله پیش‌پردازش داده‌های طیفی هر جزء، قدرت پیش‌بینی مدل را افزایش می‌دهد. علت این امر آن است که روش DOSC قادر است، اجزاء طیفی هر جزء را که وابسته به غلظت نیستند را حذف نماید با اینکار، اثرات طیفی و تداخلات طیفی کمپلکس کاتیونهای دیگر بر روی طیف کمپلکس یک کاتیون

خاص تا حد زیادی کاهش می یابد. شکل (۲-۶) نمونه‌ای از طیف تصحیح شده برای کمپلکس‌های سه کاتیون را نشان می دهد که هر سه این طیف پس از تصحیح طیف مخلوط آنها بدست آمده است. بنابراین روش DOSC-PLS به عنوان یک روش کالیبراسیون چند متغیره موثر برای اندازه‌گیری همزمان کاتیونهای کبالت، نیکل و پالادیم مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۴- ارزیابی آماری مدل‌های ساخته شده

نتایج آماری نشان داده شده در جدول (۲-۹) بیان کننده این واقعیت است که مدلسازی PLS با استفاده از داده‌های بدون پردازش، روش کالیبراسیون مناسبی برای اندازه‌گیری همزمان سه کاتیون نمی‌باشد. در حالیکه روش DOSC-PLS به عنوان یک روش کالیبراسیون چند متغیره موثر، برای اندازه‌گیری همزمان کاتیونهای کبالت، نیکل و پالادیم با صحت پیش بینی بالا می باشد.

۳-۵- انتخابگری روش

بررسی های اولیه نشان داد که ثابت تشکیل بسیاری از کمپلکس‌های PAN با کاتیونهای واسطه کمتر از ثابت تشکیل مشروط این کاتیونها با DETA در $pH=5/0$ است. لذا در حضور DETA کمپلکس‌های نیکل، مس، روی و کادمیم کاملاً شکسته شده و از بین می روند در حالی که مطابق شکل (۲-۱) کاتیونهای کبالت و نیکل و پالادیم حتی در حضور EDTA می‌توانند کمپلکسهایی با جذب بالا با PAN تشکیل دهند. بنابراین از DETA بعنوان یک عامل پوشاننده مناسب برای کاهش اثر مزاحمت کاتیونهای فلزات واسطه استفاده کردید. اثر مزاحمت‌گونه‌های بالقوه مزاحم در اندازه‌گیری $0/50$ میکروگرم بر میلی لیتر از هر یک از یونهای کبالت، نیکل و پالادیم در جدول (۲-۱۰) نشان‌دهنده این است که اکثر کاتیونها در این روش مزاحمتی ایجاد نمی کنند و روش پیشنهادی از انتخابگری مناسبی برخوردار است.

۳-۶- کاربرد روش

کارایی این روش در اندازه‌گیری همزمان سه کاتیون کبالت، نیکل و پالادیم با تجزیه‌نمونه‌های حقیقی شامل آب و آلیاژهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر بازیابی و انحراف استاندارد‌های موجود در جدول‌های (۲-۹) و (۲-۱۰) نشان‌دهنده صحت و دقت بالای روش در اندازه‌گیری همزمان کاتیون‌های کبالت، نیکل و مس در نمونه‌هایی با بافتهای نسبتاً پیچیده می‌باشد.

مراجع:

- [1]- H. C. Brown, *Anal. Chem.*, 68, 232R, 1996.
- [2]- B.R. Kowalski and K.R. Beebe, *Anal. Chem.*, 9, 1007A, 1987.
- [3]- E.V. Thomas, *Anal. Chem.*, 66, 795A, 1994.
- [4]- T.C. O'Haver, *Anal. Chem.*, 51, 91A, 1979.
- [5]- A. Savitsky and M. Golay, *Anal. Chem.*, 36, 1624, 1964.
- [6]- A. Bobrowski, *Electroanalysis*, 8, 79, 1996.
- [7]- C. Colombo and C.M.G. Vadenberg, *Anal. Chim. Acta*, 337, 29, 1997.
- [8]- M. Otto and W. Wegscheider, *Anal. Chem.*, 57, 63, 1985.
- [9]- D.M. Haaland, R.G. Easterling and D.A. Vopika, *Appl. Spectros.* 39, 73, 1985.
- [10]- M.A. Maris, C.W. Brown and D.S. Lavery, *Anal. Chem.*, 55, 1694, 1983.
- [11]- R.A. Johnson and D.W. Wichern, *Applied Multivariate statistical Analysis*, Prentice Hall of India, New Delhi, 1996.
- [12]- K. Pearson, *Philos. Mag.*, 2, 559, 1901.
- [13]- E.R. Malinowski and D.R. Howery, *Factor Analysis in Chemistry*, Wiley Inter - Science, New York, 1980.
- [14]- D.L. Massart, A. Dijkstra and L. Kaufman, *Evaluation and Optimization of Laboratory Methods and Analytical Procedures*, Elsevier, New York, 1980.
- [15]- P. Geladi and B.R. Komalski, *Anal. Chim. Acta.*, 185, 1, 1986.
- [16]- C.W. Brown, R.J. Obremski and P. Anderson, *Appl. Spectros.*, 40, 734, 1986.
- [17]- K.G. Joreskog and H. Wold, *System Under Indirect Observations*, North Holland, Amsterdam, 1982.
- [18]- A. Lobert, L.E. Wangen and B.R. Kowalski, *J. Chemom.*, 1, 19, 1987.
- [19]- H. Eskandari, A.G. Saghesloo, *Anal. Sci.*, 19, 1513, 2003.
- [20]- A. Atkhami, M. Bahram, *Spectrochim. Acta Part A*, 60, 181, 2004.
- [21] H. Eskandari, G. B. Dehaghi, *Microchim Acta*, 146, 265, 2004.
- [22]- G.A. Zachariadis, D.G. Themelis, D.J. Kosseoglou, J.A. Stratis, *Talanta*, 47, 161, 1998.
- [23]- Z.Q. Zhang, H. Liu, H. Zhang, Y.F. Li, *Anal. Chim. Acta* 333, 119, 1996
- [24]- E.B. Sandell, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Interscience Publishers, New York, 1959.

- [25]- J. Bassett, R.C. Denney, G.H. Jeffery and J. Mendham, Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. Longman Group Limited, 5th ed., New York, 1989.
- [26]- J.A. Westerhuis, S. Jong, A.K. Smilde, Chemom. Intell. Lab. Syst. 56 (2001) 13.